

der Krämpfe, die in heftigster Weise sämtliche Muskelgruppen befallen. Das auf dem Boden mit ausgespreizten Extremitäten niedergeduckte Thier führt dabei förmlich Schwimmbewegungen aus. Der Kopf wird opisthotonisch nach hinten und nach den Seiten gestreckt. Endlich fällt das Thier hülflos auf die eine Körperhälfte und heftige Krampfattacken beschliessen die Scene. Manche Thiere scheinen ziemlich resistent gegen dieses Gift zu sein.

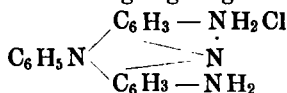
Uebrigens verträgt das Tetanin die Operation im Dampfstrom und kann aus dem Destillationsrückstand gewonnen werden.

### 651. Otto N. Witt: Zur Constitution der Saffranine.

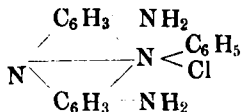
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Nachdem gleichzeitig und unabhängig von einander Bernthsen und ich <sup>1)</sup> die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe als Amidoourhodine oder, was dasselbe ist, als Diamidoazine erkannt hatten, haben Bernthsen <sup>2)</sup> und Andresen <sup>3)</sup> versucht, die gewonnenen Resultate auch zur Erkenntniss der Saffranine zu verwerthen, wobei beide Forscher in ihren Speculationen nahezu übereinstimmend zur fast gleichen Ansicht gelangten. Auch mich hat diese Frage auf das Lebhafteste interessirt und obgleich ich der Ansicht bin, dass die experimentelle Lösung derselben Herrn Nietzki, dem allein wir die bisherigen Aufschlüsse über dieses Thema verdanken, überlassen bleiben muss, so möchte ich mir doch erlauben, auch meine Ansicht über die Constitution der Saffranine auszuprechen, weil dieselbe nicht unwesentlich von den Resultaten der Herren Bernthsen und Andresen abweicht.

In den erwähnten Abhandlungen gelangt Andresen zu der Formel



für das salzsaure Phenosafranin, während Bernthsen mit der Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2605.

<sup>2)</sup> Verh. d. nat. med. Ver. z. Heidelberg N. F. III, 5. Heft, sowie diese Berichte XIX, 2690.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2211.

(Diamidophenylazoniumchlorid) der Azin-Natur des Saffranins mehr Rechnung trägt. Ueberträgt man, durch Verbindung der beiden mittleren Stickstoffatome, die jetzt herrschenden Ansichten über die Natur der Azine auf die Andresen'sche Formel, so wird dadurch auch der Platz des fünfwerthig abgesättigten Stickstoffs so verschoben, dass die Formel sich in die zuerst von Bernthsen aufgestellte verwandelt. Beiden Formeln gemeinsam sind auch die nachfolgenden Punkte:

1. Erklärt weder die eine noch die andere die über allen Zweifel erhabene Nichtidentität der isomeren Dialkylsaffranine.

2. Gehen beide Formeln von der Voraussetzung aus, dass in zunächst gebildetes Diparaamidodiphenylamin ein weiteres Molekul eines primären Amins (bei Phenosaffranin also Anilin) in zwei Orthostellungen verkettend mit seinen Stickstoffvalenzen eingreift.

Beide Punkte geben Veranlassung zu gewichtigen Einwänden. Schon bei Aufstellung seiner Formel macht Bernthsen darauf aufmerksam, dass die Symmetrie derselben eine Verschiedenheit der Monoäthylsaffranine von W. Schweitzer<sup>1)</sup> sowie der beiden Diäthylsaffranine Nietzki's<sup>2)</sup> nicht zulässt und er zieht daher diese Verschiedenheit in Zweifel. Die Verschiedenheit der nach den zwei möglichen Methoden darstellbaren mono- und dialkylierten Saffranine ist aber eine so constante und so auffallende, dass, selbst wenn die betreffenden Publicationen nicht vorlägen, Niemand, der sich mit diesen Körpern eingehender beschäftigt hat, an ihr zweifeln könnte.

Auch der zweite Punkt ist nicht einwurfsfrei. In der Vorstellung, dass bei der gemeinsamen Oxydation von Diamidodiphenylamin (einem Triamin mit 5 disponiblen Wasserstoffatomen) und Anilin das erstere nur in seinen Kohlenstoffkernen, das letztere nur am Stickstoff angegriffen werden soll, scheint mir etwas sehr Gezwungenes zu liegen. Bei derartigen Oxydationen tritt, soweit dieselben bis jetzt näher verfolgt worden sind, der Wasserstoff stets in Atompaairen aus und zwar wird fast stets das eine Wasserstoffatom einer Kohlenstoffaffinität entzogen, während das andere vom Stickstoff geliefert wird.

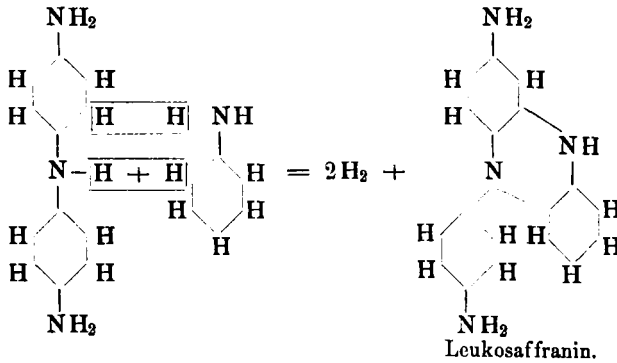
Nur wenn man diese Gesetzmässigkeit zugiebt<sup>3)</sup>, begreift man die Bildung der Indamine und Indophenole. Passt man nun die Bildungsgleichung des Phenosaffranins aus Diamidodiphenylamin und Anilin dieser Forderung an, so ergibt sich das nachfolgende Schema für

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 150.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 470.

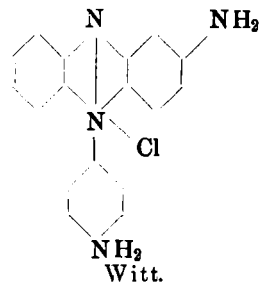
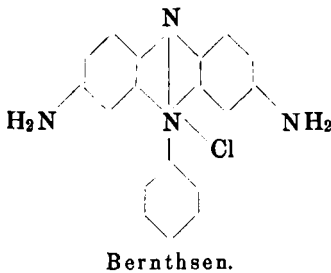
<sup>3)</sup> Ich habe auf diese Gesetzmässigkeit schon früher (Diese Berichte XII, [1879] 939) hingewiesen, nur verlegte ich, den damals herrschenden Ansichten über die Resistenz des aromatischen Ringes gemäss, den Angriffspunkt des Kohlenstoffs in die vorhandenen Methylgruppen.

diesen Vorgang und gleichzeitig eine neue, asymmetrische Formel für das Phenosafranin, resp. dessen Leukoverbindung:



Die, dieser Anschauung entsprechende Formel des Phenosafranins ist, ebenso wie die von Bernthsen, die eines Diamidophenazoniumchlorids; sie unterscheidet sich nur durch die Stellung der Amidogruppen von derselben, wie aus einer übereinstimmenden Schreibweise beider Formeln ersichtlich ist:

#### Salzsaures Phenosafranin:



Der Vorzug aber, den meine Formel vor der von Bernthsen voraus hat, abgesehen von der, wie ich glaube, weniger gezwungenen Bildungsweise, ist die aus ihr mit Nothwendigkeit hervorgehende und den unleugbaren Thatsachen entsprechende Verschiedenheit ihrer isomeren Mono- und Dialkylderivate.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass ich die von Bernthsen sowohl wie Andresen hervorgehobene Nothwendigkeit, die Formel des Saffranins derjenigen des Methyleneblaus anzupassen, durchaus nicht einsehen kann, da die Aehnlichkeit dieser beiden Farbstoffe keineswegs so bedeutend ist, wie die genannten Forscher annehmen.

Nachschrift. Seit Abfassung der vorstehenden Abhandlung ist mir in dem inzwischen erschienenen Heft 17 dieser Berichte der Aufsatz meines Freundes Nietzki über das gleiche Thema zuge-

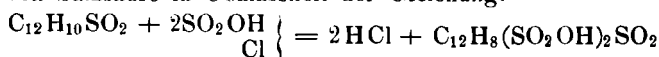
gangen. Das in dieser Arbeit beigebrachte Belegmaterial ändert Nichts an meiner oben dargelegten Auffassung dieser für die Chemie der künstlichen Farbstoffe bedeutungsvollen Frage. Der von Hrn. Nietzki angedeutete Weg der Darstellung isomerer Xylidin-Saffranine ist jedenfalls der einfachste und kürzeste Nachweis der Brauchbarkeit oder Unhaltbarkeit der Bernthsen'schen Formel, nach welcher alle sechs isomeren Xylidine im Stande sein sollten, Saffranine zu erzeugen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin,  
den 6. December 1886.

### 652. Robert Otto und Adalbert Rössing: Ueber eine Disulfonsäure des Sulfobenzid.

(Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)  
(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits im Jahre 1879 hat der Eine von uns der Gesellschaft mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass bei Einwirkung von 2 Molekülen Schwefelsäurechlorhydrin auf 1 Molekül Sulfobenzid leicht und glatt unter Abspaltung von Salzsäure in Gemässheit der Gleichung:



eine Disulfonsäure des Sulfobenzids entstehe und deren ausführliche Untersuchung sich vorbehalten. Nachdem diese, durch andere Arbeiten immer und immer wieder hinausgeschoben, nun endlich zu einem gewissen Abschlusse gebracht werden konnte, mögen die Resultate derselben hier eine Stelle finden.

#### Darstellung der Sulfobenziddisulfonsäure.

Zur Darstellung der Säure verfährt man genau so wie für die Darstellung der Monosulfonsäure des Sulfons empfohlen worden ist<sup>2)</sup>, nur mit dem Unterschiede, dass man auf 1 Molekül des Sulfons 2 Moleküle Chlorsulfonsäure, zweckmässiger noch, etwas mehr einwirken lässt. Bei Anwendung von z. B. 300 g Sulfobenzid und 340 g Chlorhydrin

<sup>1)</sup> R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonsäuren von Sulfonen; diese Berichte XII, 214.

<sup>2)</sup> Vergl. Robert Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids in diesen Berichten XIX, 2417.